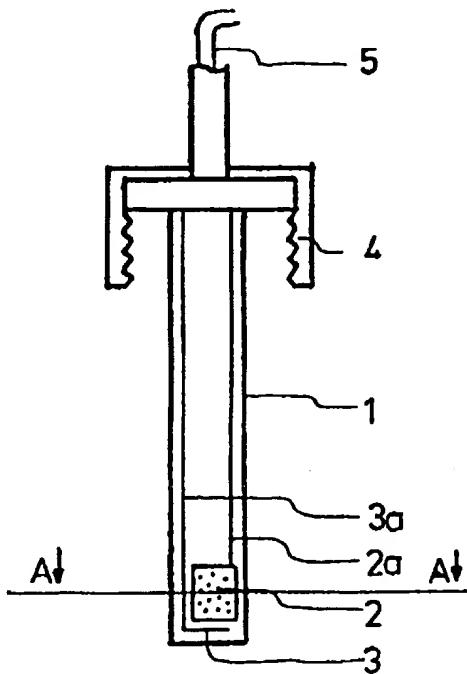




(51) Internationale Patentklassifikation 6 : G01N 27/02		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/10272
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. März 1998 (12.03.98)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE97/01714</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 12. August 1997 (12.08.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 35 977.5 5. September 1996 (05.09.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): ROBERT BOSCH GMBH [DE/DE]; Postfach 30 02 20, D-70442 Stuttgart (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): SEIPLER, Dieter [DE/DE]; Paul-Hindemith-Strasse 1, D-72766 Reutlingen (DE). SCHUMANN, Bemd [DE/DE]; Daimlerstrasse 23, D-71277 Rutesheim (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: MONITORING SENSOR FOR NOx CATALYTIC CONVERTER</p> <p>(54) Bezeichnung: SENSOR ZUR ÜBERWACHUNG EINES NOx-KATALYSATORS</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Disclosed is a monitoring sensor for a NOx catalytic converter presenting storage material for the adsorption of NOx, wherein the storage material forms the sensitive element in the sensor. The degree of storage material load is measured and a quasi-linear regulation of NOx storage is possible. While the degree of storage material load is monitored precisely, storage capacity can be used more efficiently and the dimensions of the catalytic converter can be designed more cheaply. The enrichment conversion phase can be predicted with greater precision and thereby accommodated into the operating cycle with greater convenience. The monitoring sensor for a NOx catalytic converter is particularly suited for mounting in the exhaust system of an internal combustion engine with direct petrol fuel injection or a diesel motor.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Es wird ein Sensor vorgeschlagen zur Überwachung eines NOx-Katalysators, der ein Speichermaterial zur Adsorption von NOx aufweist, wobei das Speichermaterial das sensitive Element des Sensors bildet. Dadurch kann der aktuelle Beladungsgrad des Speichermaterials gemessen und eine quasi-lineare Regelung für die Speicherung von NOx ermöglicht werden. Indem der Beladungsgrad des Speichermaterials genau überwacht wird, kann die Speicherkapazität besser ausgenutzt und der Katalysator kostengünstiger dimensioniert werden. Die Konversionsphase der Anfettung kann präziser vorhergesagt und damit im Fahrzyklus günstiger untergebracht werden. Der Sensor zur Überwachung eines NOx-Katalysators eignet sich besonders für den Einbau in den Abgasweg eines Verbrennungsmotors mit Benzin-Direkteinspritzung oder eines Dieselmotors.</p>			



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
RJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Sensor zur Überwachung eines NOx-Katalysators

Stand der Technik

Die Erfindung geht aus von einem NOx-Katalysator nach der Gattung des Hauptanspruches. Der konventionelle Drei- Wege- Katalysator zur Abgasreinigung von Verbrennungsmotoren entfernt in sehr effizienter Weise die Abgaskomponenten HC, CO und NOx, allerdings nur unter der während der im Fahrzyklus überwiegenden Voraussetzung, daß die Abgaszusammensetzung nahe beim stöchiometrischen Luft/Kraftstoff - Wert liegt. Für oxidierende Abgase, wie z. B. von Mager - und Dieselmotoren hat sich der NOx- Adsorptions/Reduktions- Katalysator durchgesetzt, der nach dem folgendem Prinzip arbeitet: während der im Fahrzyklus überwiegenden Phase mageren Abgasausstoßes wird NOx im Adsorbermaterial gespeichert, um dann in einem Fettimpuls desorbiert und reduziert zu werden. Ein derartiger NOx- Katalysator ist z.B. in der EP-A-0 560 991 beschrieben. Darin werden als Adsorberstoffe Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Seltenerdmetalle sowie Edelmetalle genannt, die auf einem Trägerstoff wie z.B. Aluminiumoxid

aufgebracht sind. Als voraussichtlicher Reaktionsmechanismus wird in der Magerphase die Adsorption von Sauerstoff in Form von O_2^- genannt, der mit dem NOx aus dem Abgas zu NO2 reagiert. Ein Teil des gebildeten NO2 wird weiter oxidiert und diffundiert in den Adsorberstoff in Form von Nitrationen. Bei einer Fettverschiebung der Abgaszusammensetzung findet die obengenannte Reaktionsfolge in umgekehrter Richtung statt, d.h. NOx wird mit den reduzierenden Komponenten HC und CO des fetteren Abgases zu freiem Stickstoff reduziert. Der Katalysator arbeitet überwiegend in der Magerphase, das zeitliche Verhältnis von Magerphase zu Fettimpuls beträgt etwa 50:1.

Ein wesentliches Problem ist es, zu erkennen, wann die Speicherkapazität des Adsorberstoffes erschöpft ist und der Fettimpuls gesetzt werden muß. Dazu wird gemäß der EP-A-0 560 991 die kumulative Fahrzeuggeschwindigkeit gemessen und daraus der Beladungsgrad des Adsorberstoffes geschätzt. Die genaue Kenntnis des Beladungsgrades ist nach dieser Methode nicht möglich.

Vorteile der Erfindung

Der erfindungsgemäße Sensor mit den Merkmalen des Hauptanspruches hat demgegenüber den Vorteil, daß der aktuelle Beladungsgrad des Speichermaterials des Katalysators gemessen und eine quasi-lineare Regelung für die Speicherung von NOx ermöglicht wird.

Dadurch, daß der Beladungsgrad des Speichermaterials genau überwacht wird, kann die Speicherkapazität besser ausgenutzt und der Katalysator kostengünstiger dimensioniert werden. Die Konversionsphase der Anfettung kann präziser vorhergesagt und damit im Fahrzyklus günstiger untergebracht werden.

Indem das Speichermaterial des Katalysators zugleich als Basiselement für den Sensor zur Beladungsmessung fungiert, wird eine raum- und kostensparende Lösung gegenüber einer Nachkatalysatorsonde erreicht.

Durch die in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des im Hauptanspruch angegebenen Sensors möglich.

In günstiger Weise wird der Sensor so aufgebaut, daß er auf eine elektrische oder elektromagnetische Eigenschaft des Speichermaterials anspricht, die sich mit der adsorbierten NOx- Menge ändert. Besonders einfach kann der Sensor als Kondensator ausgebildet sein, dessen Kapazität sich mit der Dielektrizitätskonstante ändert, die ihrerseits vom NOx- Beladungsgrad des Speichermaterials abhängt.

In vorteilhafter Weise kann der Sensor auch als Resonator, Hohlraumresonator oder gefüllter Wellenleiter ausgebildet sein; dadurch sind,

anders als bei einem planaren Kondensator, voluminösere Strukturen möglich, die eine größere NOx- Menge aufnehmen können. Zudem ist der Einfluß des Speichermaterials auf die zu messende elektrische bzw. elektromagnetische Größe verstärkt, da bei höherer Frequenz gemessen werden kann.

Ein Kondensator ist vorzugsweise für niedrigere Frequenzen geeignet; wenn die Plattenmaße in die Größenordnung der Wellenlänge der elektromagnetischen Wellen kommen, können die Signale nicht mehr einfach interpretiert werden.

Zeichnung

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung vereinfacht dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen Figur 1 eine vereinfachte Darstellung eines erfindungsgemäßen Sensors und Figur 2 einen Querschnitt durch den Elektrodenbereich.

Beschreibung der Ausführungsbeispiele

In der Figur 1 und 2 ist als Ausführungsbeispiel ein Sensor dargestellt in Form einer planaren Sonde, ähnlich der für die Messung des Luft/Kraftstoffverhältnisses bekannten Lambdasonde. Die Sonde ist in einen nicht dargestellten NOx- Speicherkatalysator eingebaut.

Auf einem planaren Keramikträger 1 aus vorzugsweise Aluminiumoxid sind in

übereinanderliegenden Schichten ein Heizer 6 mit Abdeckung 7, eine Bodenelektrode 2 mit Zuleitung 2a, eine Schicht 8, die das Speichermaterial des NOx-Katalysators enthält sowie eine Deckelektrode 3 mit Zuleitung 3a aufgebracht. Es ist jedoch auch möglich, einen Sensor ohne Heizer einzusetzen.

Für die Elektroden werden übliche Elektrodenstoffe, z.B. Platin oder Platinmetalle verwendet. Die Deckelektrode besteht aus porösen Körnern, die leitfähig miteinander verbunden sind und den Zugang des Abgases zum Speichermaterial 8 ermöglichen.

Als Speichermaterial werden übliche NOx-Speicherstoffe eingesetzt, wie beispielsweise auf einem Träger aufgebrachte Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Seltenerdmetalle und/oder Edelmetalle.

Die Sensor kann eine poröse Abdeckung 9 als mechanische Schutzschicht und/oder als katalytische Schicht tragen.

Über ein Zuleitungskabel 5 werden die elektrischen Anschlüsse für Elektroden und Heizer geführt. Mit der Überwurfmutter 4 wird die Sonde im nicht dargestellten NOx-Katalysator befestigt.

Als Sensorprinzip wird die Änderung einer elektrischen oder elektromagnetischen Eigenschaft des Katalysator-Speichermaterials eingesetzt.

Wird der erfindungsgemäße Sensor in einen NOx-haltigen Gasstrom, z.B. in den Abgasstrom eines Mager- oder Dieselmotors gebracht, so wird das Speichermaterial des Katalysators zunehmend mit NOx beladen.

Gleichzeitig ändert sich mit zunehmendem Gehalt an polaren NOx-Molekülen beispielsweise die Dielektrizitätskonstante des Speichermaterials und somit die Kapazität eines Kondensators, dessen Dielektrikum das Speichermaterial ist. Auf diese Weise kann der aktuelle Beladungsgrad des Speichermaterials gemessen werden. Ist die Speicherkapazität des Katalysators erschöpft, wird über eine geeignete Vorrichtung ein Fettimpuls erzeugt und damit die NOx-Desorption in bekannter Weise bewirkt.

Der erfindungsgemäße Sensor kann über einen Heizer 6 in einen geeigneten Temperaturbereich gebracht werden, wo keine Anlagerung von Wasser oder von anderen Komponenten erfolgt, so daß die Querempfindlichkeit verbessert wird.

Durch geeignete Wahl einer Abdeckschicht lassen sich eventuell notwendige Vorreaktionen katalysieren und ein mechanischer Schutz sicherstellen.

Erfindungsgemäß können jedoch auch andere Eigenschaften des Katalysator-Speichermaterials, die sich mit der adsorbierten NOx-Menge ändern, als Grundlage für den Sensor dienen,

beispielsweise dielektrische Verluste, Permeabilität, magnetische Verluste oder Widerstandsbelag. Diese Parameter können besonders gut in einem Resonator, Hohlraumresonator oder einem gefüllten Wellenleiter gemessen werden. Dabei kann der Katalysator selbst vollständig oder teilweise oder als separater und in mit dem Original-Katalysator identischer oder modifizierter Form in eine der obengenannten Sensorstrukturen eingesetzt werden. Die genannten Sensoren basieren auf einem gemeinsamen Prinzip, der Schwächung eines elektromagnetischen Feldes durch Beschlägen des Speichermaterials mit den polaren NOx- Molekülen.

Auch kann durch Messung der Adsorption elektromagnetischer Strahlung durch die Moleküle des adsorbierten Gases, besonders der Verbindungen dieses Gases mit dem Speichermaterial, der Beladungszustand nachgewiesen werden.

Ansprüche

1. Sensor zur Überwachung eines NOx-Katalysators, der ein Speichermaterial (8) zur Adsorption von NOx aufweist, wobei das Speichermaterial (8) das sensitive Element des Sensors bildet.
2. Sensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensor auf eine elektrische oder elektromagnetische Eigenschaft des Speichermaterials anspricht, die sich mit der adsorbierten NOx-Menge ändert.
3. Sensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrische Eigenschaft die Dielektrizitätskonstante ist.
4. Sensor nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensor als Kondensator ausgebildet ist.
5. Sensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die elektromagnetische Eigenschaft die dielektrischen Verluste, die Permeabilität oder die magnetischen Verluste sind.

6. Sensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensor als Resonator, Hohlraumresonator oder als gefüllter Wellenleiter ausgebildet ist.

7. Sensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die elektromagnetische Eigenschaft die Absorption der elektromagnetischen Strahlung ist.

8. Sensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensor in den Katalysator integriert ist.

9. Sensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das sensitive Element Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Seltenerdmetalle und/oder Edelmetalle enthält.

1/1

FIG. 1

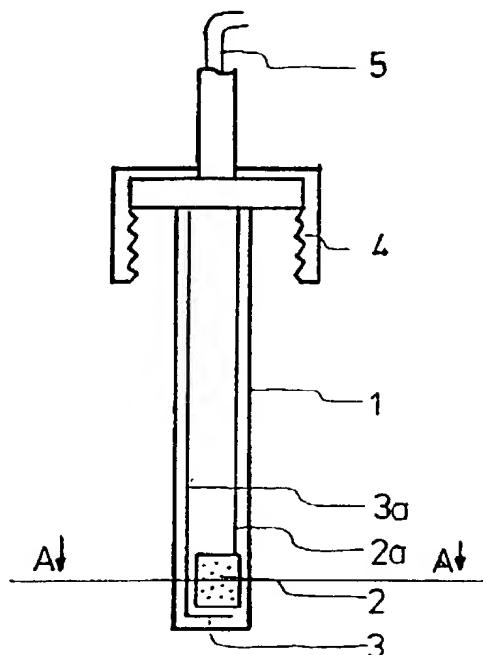
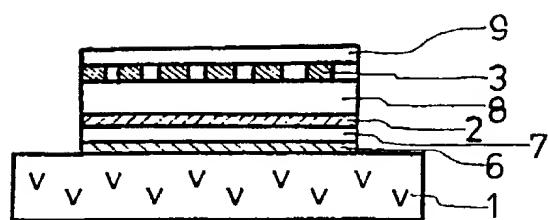


FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern'l Application No
PCT/DE 97/01714

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 G01N27/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 546 004 A (SCHMELZ) 13 August 1996 see abstract see column 1, line 14 - line 29 see column 6, line 9 - line 20; figure 1	1,2,8
X	US 5 369 956 A (DAUDEL ET AL.) 6 December 1994 see abstract see column 2, line 50 - column 3, line 20 see figure 1	1,2,8
A	EP 0 560 991 A (TOYOTA) 22 September 1993 cited in the application see abstract; figure 1	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 November 1997	04/12/1997

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patendaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kempf, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte...nal Application No

PCT/DE 97/01714

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5546004 A	13-08-96	EP 0652435 A		10-05-95
US 5369956 A	06-12-94	DE 4217552 C FR 2691645 A GB 2267365 A,B IT 1261461 B		19-08-93 03-12-93 01-12-93 23-05-96
EP 560991 A	22-09-93	AU 650794 B DE 69221287 D KR 9602348 B US 5473887 A AU 2685092 A CA 2097609 A WO 9307363 A JP 2600492 B		30-06-94 04-09-97 16-02-96 12-12-95 03-05-93 03-04-93 15-04-93 16-04-97

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/DE 97/01714

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 G01N27/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 546 004 A (SCHMELZ) 13.August 1996 siehe Zusammenfassung siehe Spalte 1, Zeile 14 – Zeile 29 siehe Spalte 6, Zeile 9 – Zeile 20; Abbildung 1	1,2,8
X	US 5 369 956 A (DAUDEL ET AL.) 6.Dezember 1994 siehe Zusammenfassung siehe Spalte 2, Zeile 50 – Spalte 3, Zeile 20 siehe Abbildung 1	1,2,8
A	EP 0 560 991 A (TOYOTA) 22.September 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Abbildung 1	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweizeitig erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"8" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

2

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
24.November 1997	04/12/1997
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenttaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nt. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Kempf, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern: dies Aktenzeichen

PCT/DE 97/01714

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5546004 A	13-08-96	EP	0652435 A	10-05-95
US 5369956 A	06-12-94	DE	4217552 C	19-08-93
		FR	2691645 A	03-12-93
		GB	2267365 A,B	01-12-93
		IT	1261461 B	23-05-96
EP 560991 A	22-09-93	AU	650794 B	30-06-94
		DE	69221287 D	04-09-97
		KR	9602348 B	16-02-96
		US	5473887 A	12-12-95
		AU	2685092 A	03-05-93
		CA	2097609 A	03-04-93
		WO	9307363 A	15-04-93
		JP	2600492 B	16-04-97